1843

Yvelin



A MON PÈRE ET A MA MÈRE.



J. YVELIN.

MONOGRAPHIE
DU KERMÈS,

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

le 30 mai 1843,

PAR JULES YVELIN,

DE PONT-AUDEMER, DÉPARTEMENT DE L'EURE,

Interne des Hôpitaux de Paris.



PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

1843

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Orfila.
Richard.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bouillon-Lagrange, Directeur.
Bussy, Trésorier.

PROFESSEURS.

MM. Bussy.	Chimie.
Gaultier de Claubry.	Chimie.
Lecanu.	Pharmacie.
Chevallier.	Pharmacie.
Guibourt.	Histoire naturelle.
Guilbert.	Histoire naturelle.
Guiart.	Botanique.
Clarion.	Botanique.
Caventou.	Toxicologie.
Soubeiran.	Physique.

AGRÉGÉS.

MM. Boudet.
Chatin.
Gobley.
Buignet.
Henry.

Nota. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

MONOGRAPHIE DU KERMÈS.



Parmi les corps tirés du règne minéral, employés dans l'art de guérir, l'antimoine est certainement un de ceux qui offrent le plus d'intérêt par le nombre de préparations utiles qu'il fournit. Il me suffira de citer le beurre d'antimoine, l'antimoine diaphorétique, l'émétique, le kermès. Il m'était impossible dans une thèse de traiter de tous ces produits ; j'ai dû me borner à faire une histoire aussi complète que possible de l'un deux. J'ai choisi le kermès, non seulement parceque c'est un de ces médicaments journellement employés dont l'efficacité est bien reconnue ; mais encore parcequ'un grand nombre de travaux importants ont été publiés sur ce sujet par les chimistes, qui, comme on le verra, étaient loin d'être d'accord sur la composition de ce corps et sur la manière dont il prend naissance.

Le 17 janvier 1714, le frère Dominique, chartreux de Paris, fut atteint d'une fluxion de poitrine, et malgré les soins qui lui furent prodigués la maladie prit un caractère de gravité tel que bientôt on désespéra du malade. Le frère Simon, apothicaire, demanda et obtint l'autorisation de faire prendre au frère Dominique un remède nouveau dont il avait fait l'acquisition. Ce remède agit d'une manière si efficace que le frère Dominique fut guéri en peu de jours, au grand étonnement des assistants et surtout de Thuillier, ancien de la faculté de médecine de Paris et médecin des chartreux.

Cette cure merveilleuse fit grand bruit, et, comme le malade et le frère Simon étaient chartreux tous les deux, on donna à ce remède le nom de *poudre des chartreux*. Le nom de kermès lui fut donné plus tard à cause de sa ressemblance avec le kermès végétal ; mais pour le distinguer de ce dernier, on l'appela *kermès minéral*.

Le frère Simon avouait sincèrement que la recette de ce corps n'était point de lui, qu'elle lui avait été donnée par La Ligerie, qui la tenait lui-même de M. de Chastenay, à qui elle avait été communiquée par un apothicaire allemand, disciple de Glauber, et que ce dernier en était l'inventeur.

La préparation du kermès étant tenue secrète, on s'adressa pendant quelque temps au frère Simon pour s'en procurer, et Louis Lemery lui-même, qui plus tard revendiqua l'honneur de cette découverte pour son père, l'employa en 1718 pour la guérison du marquis de Bayers : comme il obtint une guérison complète du malade qui se trouvait dans un état désespéré, il donna un certificat au frère Simon pour attester de l'efficacité son remède; certificat qui plus tard fut imprimé avec celui de Thuillier dans un opuscule que publia le frère Simon.

Cependant dès cette époque, c'est à dire en 1718 et 1719, Louis Lemery et quelques apothicaires de Paris préparaient une poudre qui jouissait de toutes les propriétés du kermès, et qui fut employée avec le même succès que le remède du frère Simon. Mais comme le public n'avait point acquis la certitude que la préparation du frère Simon fût connue, on ne voulait employer que le remède de ce dernier. Ce fut alors que le roi acheta le secret de La Ligerie, et que celui-ci, en 1720, publia un ouvrage ayant pour titre : *De la préparation de l'alkermès ou aurifique minéral à la manière de Glauber.*

Voici son procédé : Prenez une livre d'antimoine cassé par morceaux, quatre onces de liqueur de nitre fixé par les charbons et une pinte d'eau de pluie ; faite bouillir pendant deux heures et filtrez bouillant. Par le refroidissement le kermès se dépose.

Faites bouillir une seconde fois ce même antimoine avec trois onces de liqueur de nitre fixé et une pinte d'eau de pluie.

Faites bouillir une troisième fois le même antimoine avec les lessives employées dans les deux premières ébullitions, et ajoutez-y deux onces de liqueur de nitre.

Filtrez les différentes liqueurs ; laissez déposer le kermès ; lavez, faites sécher, puis brûlez dessus une ou deux fois de l'eau-de-vie ; pulvérisez et conservez.

Malheureusement pour La Ligerie le procédé qu'il publia est exactement, à peu de chose près, celui que donna Nicolas Lemery treize ans auparavant, c'est à dire en 1707, procédé qui se trouve décrit dans son *Traité de l'Antimoine* (p. 21), et que je rapporte ici.

« J'ay mis dans un matras de l'antimoine pulvérisé; j'ay versé dessus
« de l'huile de tartre faite par défaillance à la hauteur de cinq ou six
« doigts; j'ay placé le matras sur du sable un peu chaud, et après
« avoir laissé la matière en digestion vingt-quatre heures j'ay aug-
« menté le feu, et je l'ay fait boüillir environ une demy-heure. La liqueur
« est devenue rouge comme du sang, parceque l'huile de tartre, qui
« est un sel alkali fixe résout, a dissout le soufre de l'antimoine. J'ay
« séparé la teinture rouge de dessus la matière du fond en la versant
« encore chaude dans un autre matras, et je l'ai laissée reposer : il s'en
« est précipité une manière de fécule d'un rouge brun, et la liqueur

« surnageante est demeurée claire et de couleur jaune orangé. Je l'ay « filtrée, et j'ay jeté dessus des acides ; il s'y est fait ébullition, mais « il ne s'en est précipité qu'un peu de magistère de tartre. J'ay senti « pendant l'ébullition une légère odeur soufreuse qui n'a duré qu'un « moment.

« J'ay bien lavé la matière rouge pour en ôter l'impression du sel « de tartre, et je l'ay mise sécher ; elle s'est réduite en une poudre « rouge, qui a beaucoup de rapport avec le soufre doré d'antimoine « ordinaire, et c'en est effectivement un, mais il n'a point de mau- « vaise odeur comme lui, et sa qualité est moins émétique.

« J'en attribue la cause à l'alkali du sel de tartre qui a absorbé une « partie des pointes de l'antimoine, et qui l'a rendu par conséquent « plus faible dans son action. Il est vray que le soufre doré ordinaire « a aussi été empreint de sel de tartre dans la calcination des scories « du régule ; mais ce sel alkali a été presque tout détruit par l'acide « avec lequel on a fait la précipitation, et le soufre a repris sa vertu « émétique.

« J'ay fait prendre la matière rouge ou soufre d'antimoine à des ma- « lades, depuis quatre jusqu'à dix grains. J'ay reconnu qu'à quelques- « uns il ne paraissait produire aucun effet ; à d'autres il excitait des « nausées, mais sans vomissement, et il purgeait un peu par le bas ; « à d'autres il faisait légèrement vomir. J'ay cru aussi qu'il provoquait « quelquefois la transpiration, car j'ay souvent trouvé une moiteur « sur la peau de ceux qui en avaient pris. J'estime ce remède propre « pour l'asthme et pour les autres maladies de poitrine, où non seu- « lement le soufre est convenable, mais où l'on veut exciter un vo- « missement doux. »

Et plus loin (p. 97), en parlant de la distillation du foie d'anti- moine fermenté avec du sapa, il dit : « J'ay trouvé dans la cornue une « matière pesante, noire, brillante, sans odeur, un peu salée au goût, « parcequ'elle contenait le sel fixe du sapa. Je l'ay mise calciner « dans un creuset pendant deux heures à grand feu, en sorte qu'elle « a toujours été rouge ; elle a jeté quelque fumée, et elle est devenue « en partie blanche, en partie grise, en partie noire, sans odeur, d'un « goût salé et amer. Je l'ay mise infuser et bouillir dans de l'eau, et « j'ai filtré la liqueur. Il est resté sur le filtre un soufre rouge d'anti- « moine ; je l'ay mis sécher à l'ombre ; j'ay versé un acide sur la li- « queur filtrée : il s'est fait séparation d'une autre portion de soufre « qui avait été dissoute par le sel fixe alkali du sapa, qui est propre- « ment un sel de tartre. Cette séparation s'est faite parceque l'acide a « pénétré et affaibli le sel alkali et l'a obligé de quitter le soufre qu'il « tenait suspendu. La fermentation qui a résulté du combat de l'a- « cide et de l'alcali a fait exhaler quelques particules du soufre de « l'antimoine empreintes de sels qui ont rendu une odeur mauvaise,

« comme de boües remuées et telle qu'on sent quand on fait préci-
« piter le soufre doré d'antimoine ordinaire. J'ay séparé par un filtre
« le soufre précipité, je l'ay bien lavé et je l'ay mis sécher ; il s'est ré-
« duit en une matière sèche, friable, rouge ; c'est le soufre du foie
« d'antimoine. Il m'a paru, par quelques usages que j'en ay faits, qu'il
« ne différait point en qualité du soufre doré qu'on tire des scories du
« régule d'antimoine. »

Enfin, en parlant de l'action du tartre sur l'antimoine (p. 111), il obtint encore ce même soufre d'antimoine. On voit par ces exemples que non seulement Lemery connaissait la préparation du kermès par voie humide et par voie sèche, mais qu'il connaissait encore ses propriétés médicinales; et, si on le lit attentivement, on voit qu'il a parfaitement prouvé que tous les alcalis fixes pouvaient servir à la préparation de ce soufre.

Or quelle différence n'y a-t-il pas entre ces procédés de Lemery si bien décrits et celui de Glauber, qui dit dans son *Miraculum mundi* (1) : « Faites dissoudre du premier être de l'or dans le mens-
« true universel toute la quantité dont la liqueur pourra se charger
« à l'aide du feu, de manière qu'elle devienne rouge. Faites digérer
« ensuite un vin dissolvant pendant quelques jours sur cette dissolu-
« tion. Ce vin dérobe insensiblement à cette liqueur les parties d'an-
« timoine qu'elle tenait dissoutes, et en faisant évaporer on obtient
« une poudre rouge, qui est un *remède universel.* »

Pourquoi La Ligerie, qui annonce une préparation à la manière de Glauber, ne donne-t-il pas ce procédé? pourquoi fait-il brûler de l'eau-de-vie sur son kermès obtenu par refroidissement de la liqueur, tandis que Glauber emploie son *Vinum solvens* pour séparer les parties pures des parties impures ? ne peut-on pas supposer que La Ligerie ne connaissait pas ce procédé de Glauber ?

---

(1) *Miraculum mundi*, Glauber, page 17, caput de *Mercurio philosophorum*.

℞ 2 vel 3 libras hujus menstrui, cujus rodentem naturam ignis vi in non corrodentem transmuta, et habes menstruum præparatum, quo hanc medicinam elaborabis; nempè in hoc menstruo tantùm *primi entis auri*, quod passim in mundo, sed præcipuè in aurifodinis copiosè reperitur solve quantùm in calore attrahit, ut fiet solutio rubea, quam cum suo *vini solventis* pondere aliquot dies digere, fiet separatio partium puriorum ab impuris fecibus à medicina ad fundum secedentibus ac removendis, hæc leni calore concentrata rubeus pellucidus erit lapis, solubili sali simillimus probè servandus. Medicina erit nulli præterquam philosophi lapidi secunda; post centum annos ejusdem cum primo confectionis die bonitatis, pro quâ dignas Deo gratias nemo mortalium unquam persolverit.

Pour les propriétés de ce remède universel voir à l'article Usus hujus medicinæ in genere.

Cette préparation n'est certainement ni celle de Lemery, ni celle de La Ligerie, et la poudre rouge n'est point notre kermès.

Ce procédé, du reste, était si peu connu que l'abbé Rousseau, dans un ouvrage intitulé : *Préservatifs et Remèdes universels*, en donne un semblable à celui de Glauber pour obtenir une teinture d'antimoine ou une poudre, selon la volonté de l'opérateur, et désigne l'abbé de Commiers comme l'inventeur du procédé.

Parmi les auteurs qui écrivaient à cette époque, le plus grand nombre regardaient Lemery comme l'inventeur du vrai kermès et comme celui qui le premier avait fait connaître ses propriétés. Cela est si vrai que Baumé (1) dit, en racontant la manière dont La Ligerie prétendait être en possession de la préparation du kermès : « On avait « imaginé cette historiette pour ôter à Lemery l'honneur de sa dé« couverte. Ce chirurgien (La Ligerie) changea un peu le procédé « de Lemery, et le frère Simon en changea le nom en lui donnant « celui de kermès. »

Enfin, en 1720, Louis Lemery présenta à l'Académie des sciences un long mémoire pour revendiquer l'honneur de cette découverte pour son père. Dans ce mémoire il prouve d'une manière positive que La Ligerie n'a point connu le procédé de Glauber, et que celui qu'il a publié n'est qu'une modification de celui de son père. Une enquête faite par l'Académie sur ce sujet se termine ainsi : « Ce remède (le « kermès) se rencontre effectivement dans les ouvrages de Glauber, « mais décrit si énigmatiquement qu'il n'y est presque pas, à moins « qu'on ne sache qu'il y est, et ce qui doit lui faire tort auprès des « gens sensés, il y est donné comme un remède universel. Et plus « loin : Il est aussi dans le *Traité de l'antimoine*, de feu M. Lemery, « non que M. Lemery en eût pris l'idée dans Glauber, où il l'aurait « déchiffré, mais parceque dans le dessein qu'il avait en cet ouvrage « de tourner l'antimoine de tous les sens, et de le combiner avec « toutes les matières dont on pouvait attendre quelque effet, il était « impossible qu'il ne rencontrât pas une combinaison aussi simple « et aussi naturelle.

« Enfin feu M. Lemery n'a point fait de la poudre rouge de Glau« ber un remède universel. Il en a très bien désigné les usages parti« culiers qu'il n'a pu apprendre que de son expérience médicinale, « et cela plusieurs années avant que le nom de poudre des Chartreux « eût été prononcé dans le monde.

« Tout cela s'accorde assez à lui donner la gloire de l'invention « du remède, ou du moins celle de plusieurs additions considérables, « équivalentes à la première invention.

« M. Lemery fils ne manqua pas de tirer cette conséquence en « faveur de la mémoire de M. son père, et s'il avait négligé de lui

(1) *Chimie expérimentale*, tome 2, page 330.

« revendiquer cet avantage, on aurait pu lui en faire de justes re-
« proches, etc. »

De ce qui précède il résulte évidemment que la poudre employée dans les cures merveilleuses du frère Dominique et du marquis de Bayers n'était autre que le soufre d'antimoine dont Lemery a si bien décrit le préparation, et indiqué d'une manière si précise son emploi dans la médecine, surtout dans les maladies de poitrine; que La Ligerie ne connut point le procédé de Glauber ni de l'abbé Coulommiers, et qu'il ne publia en 1720 que ce que Lemery avait déjà écrit en 1707. Seulement il fit quelques changements à son procédé pour en cacher la véritable origine, et il imagina l'historiette que j'ai rapportée plus haut, pour s'approprier l'honneur d'une des découvertes de Lemery.

Du procédé de La Ligerie, suivi pendant quelque temps, on retrancha bientôt l'emploi de l'eau-de-vie ; ce qui revient à dire qu'on se servit du procédé de Lemery. Depuis cette époque un grand nombre de procédés furent publiés. Geoffroy (1), en 1735, employe une partie de sel alcali fixe pur et deux parties d'antimoine de Hongrie ; il fait fondre, pulvérise la masse avant son entier refroidissement, la jette dans l'eau bouillante et continue l'ébullition pendant une heure ou deux. Il filtre et reçoit la liqueur dans un vase contenant de l'eau bouillante pour que le refroidissement soit plus lent. Il fait cette remarque que le kermès obtenu par voie sèche est moins doux au toucher, et plus pesant que celui préparé par voie humide.

Macquer (2) fait bouillir pendant deux heures du sulfure d'antimoine de Hongrie, avec le quart de son poids de nitre fixé et le double d'eau de pluie. Après cette première opération il en fait deux autres en ajoutant à la première les trois quarts de la quantité de nitre fixé employée précédemment, et la moitié seulement pour la dernière.

Spielmann donne un procédé semblable à celui de Macquer. Il conseille une ébullition de quatre heures, et au lieu d'ajouter comme ce dernier une nouvelle quantité d'alcali à chaque opération il emploie toujours les mêmes liqueurs.

Baumé ajoute à de l'eau bouillante, tenant en dissolution cinq ou six livres d'alcali fixe pur en liqueur, quatre ou cinq onces d'antimoine réduit en poudre impalpable ; et après avoir obtenu son kermès, il le lave à l'eau bouillante, afin d'enlever, dit-il, tout l'alcali.

Pour le procédé par la fonte il emploie une livre d'antimoine et deux livres de sel alcali fixe.

---

(1) *Mémoires de l'Académie.*
(2) *Eléments de Chimie,* 1756, tome II, page 396.

Chaptal prescrit d'employer dix à douze parties d'alcali pur en liqueur et deux de sulfure.

Deyeux, une partie de nitre fixé et quatre de sulfure.

Van-Mons, parties égales de potasse caustique et de sulfure.

Dizé, vingt-cinq de soude caustique avec cent cinquante de carbonate de soude et vingt-cinq parties de sulfure.

Cavezzali, une livre de sulfure, deux livres et demie de nitre et autant de tartre brut; de faire fondre, bouillir comme à l'ordinaire, et de dégager dans la liqueur obtenue de l'acide carbonique pour précipiter le kermès.

Cluzel (1), dans un mémoire qui remporta le prix de la société de pharmacie en (1809), donne un procédé qui non seulement doit être préféré à ceux dont je viens de parler, mais même à ceux dont je parlerai plus loin, lorsqu'on veut obtenir un beau kermès.

Je crois utile de rapporter ici le plus brièvement possible les expériences qui l'ont amené à un si beau résultat.

Il prit cent vingt grammes de sulfure d'antimoine pulvérisé, trente grammes de potasse et trois cent grammes d'eau filtrée. Il opéra à la manière ordinaire. Il fit quatre-vingt-quinze fois cette même opération en ajoutant à chaque fois de l'eau et de la potasse. La quatre-vingt-onzième opération lui donna encore du kermès en petite quantité à la vérité; la quatre-vingt-douzième des traces, et les trois autres n'en donnèrent plus du tout. En une seule opération il voulut obtenir le même résultat que lui donnèrent les quatre-vingt-onze opérations précédentes, c'est à dire l'épuisement du sulfure d'antimoine. Il prit alors seize grammes de sulfure, trois cent soixante grammes de potasse du commerce et quatre mille grammes d'eau. Il fit bouillir demi-heure, filtra, laissa reposer vingt-quatre heures; filtra de nouveau et fit sécher le kermès obtenu à vingt-cinq degrés; il ne restait que des traces de résidu.

De ces deux expériences il tira cette conclusion qu'il était inutile d'employer, comme on le faisait habituellement, une si grande proportion de sulfure d'antimoine, et de plus qu'on devait l'employer en poudre, car par un grand nombre d'expériences comparatives il s'est assuré que les différences observées dans les kermès devaient être attribuées à ce qu'on employait tantôt le sulfure pulvérisé, tantôt le sulfure concassé, ce qui en augmente ou diminue la proportion, la potasse attaquant beaucoup plus difficilement le sulfure en morceaux que pulvérisé. Il a vu qu'en prenant toujours la même quantité de sulfure et qu'en observant fidèlement les autres circonstances de l'opération, on obtenait des résultats semblables: cependant les kermès obtenus étaient pâles et peu ou point veloutés.

(1) *Annales de Chimie*, LXIII.

La quantité de sulfure et de potasse étant fixée par l'expérience, il chercha qu'elle serait la proportion d'eau la plus convenable ; 2,000 grammes et 1,000 grammes d'eau lui donnèrent des kermès pesants, mais ayant l'aspect de la brique pilée ; ceux obtenus avec 6,000, 8,000 et 10,000 grammes étaient pâles, d'une couleur de bois; 4,000 grammes, quantité employée en premier lieu, lui parurent donc la proportion la plus convenable.

Le kermès pendant les lavages se décolorant plus ou moins, il fut amené à penser que l'oxigène qui se trouve en dissolution dans l'eau pouvait être la cause de cette décoloration. Il employa alors comparativement de l'eau bouillie, refroidie à l'abri du contact de l'air et de l'eau ordinaire ; il vit qu'en se servant de la première il obtenait des kermès plus riches en couleur.

Une certaine quantité de liqueur tenant en dessolution du kermès, reçue dans un flacon qui fut bouché hermétiquement, lui donna un kermès riche en couleur, tandis que la même quantité reçue dans une terrine et agitée pendant deux heures dans un courant d'air lui donna un kermès infiniment plus pâle. L'oxigène de l'air avait donc changé la nature de ce corps,

Geoffroy pour que la précipitation du kermès fût plus lente recevait la liqueur dans de l'eau bouillante. Cluzel se contente de chauffer les vases dans lesquels cette précipitation doit avoir lieu au moyen de la vapeur de la matière en ébullition, car l'eau bouillante altère la couleur du kermès, et de plus il se fait un précipité de carbonate de chaux résultant de la décomposition réciproque du sulfate de chaux contenu dans l'eau et du carbonate alcalin de la liqueur.

L'expérience lui ayant indiqué quelles étaient les proportions les plus favorables de potasse, d'eau, de sulfure pour la préparation du kermès, et malgré cela n'ayant pu réussir à obtenir un beau produit, il se demanda si une pureté plus ou moins grande ou une composition différente des sulfures du commerce ne seraient point l'obstacle qui l'empêchait d'obtenir un résultat satisfaisant. Le temps ne lui ayant point permis de résoudre cette question par des analyses, il y suppléa de la manière suivante.

En ajoutant du soufre au sulfure d'antimoine, et en augmentant progressivement la quantité il obtint des kermés de moins en moins colorés; il arriva même un moment où il n'y avait plus de précipité, et cela se conçoit ; une grande quantité de sulfure alcalin s'étant formée retenait en dissolution le kermès.

Une augmentation d'antimoine lui donna au contraire des produits plus riches en couleur, mais ternes et non veloutés.

De plusieurs opérations faites pour connaître la durée de l'ébullition la plus convenable, il trouva que le kermès obtenu par une ébullition d'une demi-heure était le plus beau.

Dans ses expériences il s'était servi de carbonate du commerce ; mais ayant remarqué sur les parois des vases dans lesquels se précipitait le kermès des cristaux de sulfate de potasse qui venaient encore altérer sa couleur, il fit une nouvelle série d'opérations en employant du carbonate de potasse obtenu de la décomposition du tartre. Les résultats ne furent point encore satisfaisants.

Ayant épuisé toutes les combinaisons de potasse, varié de toutes les manières possibles leurs proportions et les circonstances de l'opération, n'obtenant pas malgré cela un kermès véritablement beau, il abandonna les sels de potasse et eut recours à ceux de soude.

En prenant du carbonate de soude, et en observant toutes les précautions que lui avaient indiquées ses nombreux essais, il obtint enfin un kermès de la plus grande beauté : il était, dit-il, d'un brun pourpre brillant, et semblait être du velours de soie coupé avec des instruments acérés. Il répéta son opération un grand nombre de fois, et toujours il eut un résultat semblable. Il remarqua même qu'en ayant la précaution de faire bouillir l'eau avant d'y jeter le carbonate et le sulfure, le produit était encore plus beau.

La soude lui donna des produits moins beaux que ceux obtenus avec son carbonate, mais cependant préférables aux produits fournis par les sels de potasse.

Cluzel adopta donc le procédé suivant :

Sulfure d'antimoine pulvérisé	1	partie.
Carbonate de soude,	22 1/2	
Eau,	250	

Faites bouillir l'eau dans une chaudière de fer, ajoutez-y alors le carbonate et le sulfure ; continuez l'ébullition pendant une demi-heure ou trois quarts d'heure ; filtrez, recevez la liqueur dans des terrines échauffées par la vapeur de la matière en ébullition. Recouvrez ces terrines et laissez déposer vingt-quatre heures ; filtrez de nouveau, lavez le kermès avec de l'eau bouillie, refroidie à l'abri du contact de l'air ; faites sécher à une température de vingt-cinq degrés et conservez dans des flacons bien bouchés.

Piderit remplace le carbonate par la soude caustique : les produits sont plus abondants, mais moins beaux, comme Cluzel l'a démontré.

Fabroni (1) prend trois ou quatre parties de tartre et une de sulfure ; il pile et mêle bien le tout ensemble. Il fait fondre dans un creuset et opère à la manière ordinaire seulement pour la dessiccation de son kermès ; il l'enveloppe dans du papier brouillard et le presse entre des briques qu'il renouvelle souvent.

---

(1) M. Chevallier m'a assuré avoir *quelquefois* obtenu par ce procédé un kermès aussi beau que celui fourni par le procédé de Cluzel.

M. Musculus emploie la méthode de déplacement; il prend :

Chaux vive éteinte	6	part :
Carbon. de pot. ou soude desséché	4	
Sulf. d'antim. pulv.	2	
Sable bien lavé et séché	8	

Toutes ces substances sont exactement mêlées et mises dans un appareil à déplacement en verre ou en grès, au fond duquel on aura placé quelques petits cailloux ou du verre grossièrement pilé. On recouvre le mélange d'une couche de sable, et on verse peu à peu de l'eau froide; le liquide obtenu est traité par une solution de bi-carbonate de soude, ou par le gaz acide carbonique.

M. Boullay juge convenable de toujours employer le carbonate de soude, de mélanger à la liqueur obtenue par le déplacement son volume d'eau distillée et d'opérer la précipitation au moyen du bi-carbonate.

M. Bergès fait bouillir 24 livres d'eau avec 6 livres de potasse caustique et 3 livres de sulfure d'antimoine; il opère à la manière ordinaire; seulement, lors de la seconde ébullition de la liqueur alcaline avec le résidu du sulfure d'antimoine, il ajoute une once 1/2 de soufre sublimé.

M. Berzélius fait un mélange de 3 part. de sulfure d'antimoine et de 8 part. carbonate de potasse; il fait fondre dans un creuset couvert, laisse refroidir la masse, la casse par morceaux et la faire bouillir dans l'eau en prenant toutes les précautions indiquées par Cluzel.

Le procédé par voie sèche donne plus de kermès, comme Geoffroy l'avait observé; mais il est moins velouté, moins beau: c'est encore un fait qui ne lui échappa pas. Pour parer à ces inconvénients, M. Thierry modifie ce procédé de la manière suivante: il fait un mélange de 3 parties de sulfure d'antimoine et d'une de carbonate de soude desséché et pulvérisé; le mélange est fondu, coulé sur une plaque de tôle et pulvérisé après le refroidissement; il le jette dans 60 à 70 litres d'eau bouillante qui tiennent en dissolution 1/2 partie de carbonate. Pendant l'ébullition, qui dure deux heures, il ajoute de l'eau chaude en quantité suffisante pour remplacer celle qui s'évapore; il décante la liqueur, laisse déposer à la manière ordinaire; il fait une deuxième opération avec le résidu de la première, et ajoute aux eaux mères une demi partie de carbonate; il en fait une troisième, une quatrième, enfin jusqu'à huit en ayant toujours cette précaution d'ajouter à chaque nouvelle ébullition une demi partie de sel de soude.

Le procédé de M. Liebig ne diffère de celui de M. Thierry que par la proportion des matières employées: ainsi il prescrit 4 parties de sulfure et une de carbonate; ensuite il porte par portion son mélange fondu et pulvérisé dans une solution bouillante de carbonate faite avec seize parties d'eau et deux de carbonate de soude.

De tous ces procédés, c'est sans contredit celui de Cluzel qui fournit le plus beau produit, mais en petite quantité, malheureusement.

Celui de M. Thierry exécuté d'une manière convenable donne un kermès abondant et de bonne qualité.

Quels sont les phénomênes de la préparation du kermès ? quelle est sa composition.

Nous avons vu ce que Lemery pensait de ce corps, comment il le préparait et quelle différence il établissait entre ce nouveau soufre d'antimoine et celui déjà connu sous le nom de soufre doré. Geoffroy (1) démontra par l'analyse que le kermès était formé de soufre, d'antimoïne et d'alcali. Par l'ébullition, dit-il, la liqueur de nitre fixé, détachant les particules du soufre grossier de l'antimoine, forme un *hépar sulphuris*, qui dissout la partie réguline du minéral; cette dissolution est facilitée par le frottement des morceaux d'antimoine que l'ébullition agite continuellement. Or sans ce frottement l'alcali n'agissant que sur le soufre des premières surfaces des morceaux d'antimoine, on obtiendrait peu de kermès, puisqu'il ne se formerait qu'une petite quantité d'hépar, qui est le dissolvant de la partie réguline.

La liqueur alcaline, suffissamment chargée de soufre et de régule, est filtrée, 1° afin qu'elle se débarrasse sur le filtre des portions grossières de l'antimoine non décomposées ; 2° afin qu'elle dépose en se refroidissant les parties de ce même minéral qui ont été assez divisées par l'hépar, et qui sont devenues assez fines pour passer avec la liqueur encore chaude au travers du filtre.

Tant que la liqueur est chaude elle est dans un mouvement assez rapide pour empêcher les particules fines du kermès de se réunir en des molécules trop grossières ; mais par le refroidissement la rapidité du mouvement cessant peu à peu, ces mêmes particules se rassemblent, s'agglutinent les unes aux autres, et composent des molécules de telle masse qu'elles ne peuvent plus être soutenues dans le liquide, et tombent en un magistère.

A chaque ébullition la lessive perd une certaine quantité d'alcali employée à composer l'hépar qui doit dissoudre la partie réguline ; mais cette perte d'alcali est très petite, puisque Geoffroy a pu se servir soixante-dix-huit fois de la même liqueur sans y ajouter de nouveau sel.

La somme totale des produits obtenus étant plus forte que la quantité des matières employées, on doit attribuer cette augmentation de poids à l'union d'une partie de l'alcali avec le magistère précipité et avec les morceaux d'antimoines non décomposés.

---

(1) *Mémoires de l'Académie.*

Pour prouver que le kermès était un magistère de régule d'antimoine uni au soufre grossier de ce minéral et à une petite portion de sel alcali qu'il est impossible d'en détacher, ou si on l'aime mieux un antimoine qui à la rigueur ne serait pas détruit; mais dont seulement l'état moléculaire aurait été changé, Geoffroy le traita par les acides, qui, en précipitant le soufre, furent transformés en sels neutres, tels que doivent être ces mêmes acides combinés aux alcalis fixes, c'est à dire que l'acide vitriolique forma un sel de Duobus, l'acide nitreux un nitre régénéré, et l'acide marin un sel marin régénéré; par sa fusion avec le flux noir il en retira la partie réguline.

De ses expériences, dont je ne rapporte ici que les principales, Geoffroy conclut que dans un gros de kermès on devait avoir seize à dix-sept grains de régule, treize à quatorze de sel alcali et quarante à quarante-un de soufre.

Quant au kermès obtenu par fusion, sa composition est la même, puisque, dit-il, le foie de soufre se forme, tout aussi facilement par la voie sèche que par la voie humide.

Baumé n'admet la présence de l'alcali dans le kermès que d'une manière accidentelle. Pour lui ce corps est formé comme l'antimoine cru, de soufre et de régule, avec cette différence pourtant que le kermès contient plus de soufre, et que sa partie réguline s'y trouve dans un état particulier.

Welter, Berthollet, Fourcroy, Morelot, Thomsom, Laugier, Cavezzali s'accordent tous à considérer le kermès comme une combinaison d'oxide d'antimoine, d'hydrogène sulfuré et de soufre. Pour expliquer la formation de ce corps ils donnent des théories peu différentes et qui peuvent être résumées ainsi. La potasse ou la soude, s'emparant d'une portion du soufre, du sulfure d'antimoine, donne naissance à du sulfure de soude ou de potasse qui a la propriété de décomposer l'eau; l'hydrogène se divise en deux parties : l'une s'unit au sulfure alcalin, qu'il convertit en hydrosulfate sulfuré; l'autre portion ainsi que l'oxigène, second élément de l'eau, se combine au sulfure d'antimoine non décomposé, savoir : l'hydrogène au soufre et l'oxigène au métal pour former le kermès. Ce composé, soluble à chaud dans l'hydro-sulfate sulfuré de potasse ou de soude, se précipite en grande partie par le refroidissement. La portion qui reste en dissolution n'en est séparée que par l'addition d'un acide, mais à l'état de soufre doré, car par suite de la réaction de l'acide sur l'hydrosulfatesulfuré ce kermès s'est uni à l'excès de soufre.

Bergmann (1) traitant le kermès par l'acide muriatique obtint 15 pouces cubes d'hydrogène sulfuré, tandis que le sulfure pur ne

(1) Centenarius cum acido muriatico aeris hepatici 15 pollices cubicos porrigit. (*Opuscula Physica et Chimica,* vol. III, p. 175.)

lui en donne que 11. MM. Welter et Berthollet conclurent de ce fait que le kermès était formé d'hydrogène sulfuré, de soufre et d'oxide d'antimoine. Une analyse de M. Thénard vint encore appuyer l'opinion de ces chimistes. Il trouva en effet le kermès formé de

20, 298	d'hydrogène sulfuré,
4, 156	de soufre,
72, 760	d'oxide d'antimoine, brun marron (1),
2, 786	eau et perte.
100, 000	

Il ajouta de plus que la coloration de ce composé devait être attribuée à l'oxide brun d'antimoine, et que si à l'air il se décolorait c'est que ce même oxide absorbait l'oxigène pour passer à un degré plus élevé d'oxidation.

Cluzel ne fut point de l'avis de M. Thénard : il pensa au contraire que l'hydrogène sulfuré était le corps qui concourait le plus puissamment à la coloration du kermès, car, dit-il, si on le traite par la potasse il se décolore peu à peu. Le résidu, qui ne contient plus ni soufre ni hydrogène sulfuré, se dissout entièrement dans l'acide muriatique et se trouve être de l'oxide d'antimoine. Avec une dissolution de muriate sur-oxigéné de chaux la décoloration est d'autant plus prononcée que la quantité de dissolution employée est plus forte. L'acide muriatique sur-oxigéné donne des résultats semblables.

Enfin au contact de l'hydrogène sulfuré des kermès plus ou moins décolorés reprennent une couleur brune foncée.

Pour faire l'analyse du kermès, Cluzel le traita par l'acide muriatique; l'hydrogène sulfuré produit, fut reçu dans une dissolution de sel de plomb; de la quantité de sulfure obtenue, il calcula la quantité d'hydrogène sulfuré dégagé, il évapora en consistance sirupeuse la dissolution de muriate d'antimoine, et la précipita par l'eau. Par cette méthode, il trouva que 10 grammes de kermès devaient contenir :

Hydrogène sulfuré,	2,031
Soufre,	0,7
Oxide blanc d'antimoine,	8,2
	10,931

Cluzel attribua cette augmentation de poids; 1° à de l'oxigène qui aurait été fourni par une petite quantité d'acide nitrique ajouté au muriate pour le rendre moins volatil; 2° à de l'acide muriatique resté dans l'oxide, et dont on ne peut l'en débarrasser malgré des lavages réitérés.

(1) Cet oxide n'est autre que le protoxide modifié par la chaleur, comme Cluzel l'a prouvé.

De tous ces faits Cluzel tira cette conséquence que le kermès était d'autant plus coloré qu'il contenait une plus grande quantité d'hydrogène sulfuré. Non pas qu'il voulût dire par là que la coloration du kermès fût attribuée plutôt à l'hydrogène sulfuré qu'au soufre, qu'à l'oxide d'antimoine ; mais que cette coloration était le résultat de l'union de ces trois corps dans des proportions convenables, et que l'art de faire du beau kermès, consistait à favoriser le plus possible la fixation de l'hydrogène sulfuré, et par conséquent à écarter avec soin le principe comburant.

Cette opinion de Clusel, qui attribue les différents degrés de coloration du kermès à une quantité plus ou moins grande d'hydrogène sulfuré retenue en combinaison par l'oxide d'antimoine, se trouve être en contradiction avec une loi générale découverte par M. Gay-Lussac, savoir : que toutes les fois qu'on précipite une dissolution métallique par l'hydrogène sulfuré seul ou combiné avec une base, on obtient un sulfure ou un hydro-sulfure métallique. Dans le premier cas, l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré s'unissant à l'oxigène de la base pour former de l'eau de soufre, et le métal pour former le sulfure ; dans le second cas on admet que l'hydrogène sulfuré se combine avec l'oxide sans le décomposer, l'hydrogène de l'acide étant en quantité suffisante pour saturer tout l'oxigène de l'oxide.

D'après cette loi la composition du kermès devrait être celle d'un sulfure ou d'un hydro-sulfure à proportions constantes, et c'est ce qu'il est impossible d'admettre, dit M. Robiquet : à l'appui de son opinion il cite les expériences suivantes :

Si on traite le kermès par l'acide muriatique concentré, on a un dégagement d'hydrogène sulfuré, et la liqueur filtrée précipite abondamment un oxide d'antimoine qui a l'aspect du soufre doré, c'est que dans ce cas l'hydrogène sulfuré qui se trouvait en dissolution dans l'eau a quitté cette liqueur pour se porter sur l'oxide d'antimoine.

Si on emploie l'acide étendu d'eau, le kermès ne paraît pas attaqué, il ne change pas de couleur. Cependant le liquide filtré donne un précipité abondant d'oxide d'antimoine.

Chauffé dans une cornue il se décolore promptement, laisse dégager de l'eau et perd de son poids. M. Robiquet explique ces résultats en disant que l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré s'est combiné avec l'oxigène de l'oxide pour former de l'eau ; la décoloration est le résultat de cette décomposition de l'hydrogène sulfuré. Or si l'hydrogène est en proportion convenable pour saturer l'oxigène de l'oxide on doit obtenir pour résultat une sulfure métallique ; si cependant on augmente la chaleur, la masse entrera en fusion, laissera dégager beaucoup d'acide sulfureux, un peu de soufre, et donnera en dernier lieu une vraie rubine d'antimoine ; cette formation d'acide

sulfureux indique d'une manière évidente qu'après le dégagement de l'eau il restait encore de l'oxide d'antimoine, et que par conséquent le kermès n'est point un hydro-sulfure à proportions relatives d'oxigène et d'hydrogène ; mais bien un hydro-sulfure avec excès de base. La rubine obtenue pour résidu vient encore appuyer ce raisonnement.

La combinaison d'oxide et d'hydrogène sulfuré, qui constitue le kermès, n'est pas la seule qui existe ; car en précipitant une solution d'émétique par l'hydrogène sulfuré, on obtient une poudre rouge, qui est difficilement attaquée par l'acide muriatique. Après un mois de contact cet acide ne fournit que des traces d'oxide et ne précipite même pas par l'eau.

Soumise à l'action de la chaleur, cette poudre laisse dégager de l'eau comme le kermès, mais ne donne ni soufre ni acide sulfureux, et au lieu de trouver une rubine pour résidu, on obtient un sulfure pur. Cette combinaison d'oxide et d'hydrogène sulfuré renferme donc de l'oxigène et de l'hydrogène en rapport convenable pour former de l'eau.

M. Robiquet, ne pouvant s'expliquer pourquoi le kermès lors de sa décoloration perdait plus en poids que le précipité obtenu de l'émétique, se demande si ces résultats ne devraient pas être attribués à des différents degrés d'oxidation des oxides qui font la base de ces composés ? Nous verrons plus tard en parlant des travaux de M. Berzélius et surtout de M. Henry Rose, que ces résultats et les précédents sont faciles à expliquer. M. Robiquet remarqua en outre que l'eau obtenue par l'action de la chaleur sur le kermès était ammoniacale ; mais il n'expliqua pas comment il était possible de concevoir la formation de cet alcali dans cette circonstance.

Dobereiner analysant un grand nombre de kermès les trouva tous formés d'oxide et de sulfure d'antimoine.

D'après le professeur Buchner de Munich le kermès devrait être considéré comme une combinaison de deux proportions de sulfure d'antimoine, d'une d'oxide et de quatre d'eau ; composition bien différente de celle du précipité obtenu de l'émétique, lequel n'est qu'un sulfure pur, ce dont il est facile de s'assurer en soumettant les deux composées à l'action d'une dissolution de crême de tartre et à l'action de la chaleur.

Les alcalis (1) ne dissolvant qu'en partie le sulfure d'antimoine soumis à leur action, le résidu n'étant dissoluble que par une ébullition prolongée dans une lessive alcaline, la liqueur par le refroidissement laissant déposer une poudre brune nommée kermès, l'action des acides sur cette même liqueur donnant naissance à deux préci-

(1) *Annales de Chimie*, tome xx:

pités différents et à un dégagement d'hydrogène sulfuré. M. Berzélius voulut par des expériences directes s'assurer et de la nature et de la composition des différents corps qui prennent naissance dans ces réactions. Il se posa donc les questions suivantes : 1° quel est le corps oxidé qui se forme par la décomposition de l'eau ou de la potasse, lors de la dissolution du sulfure d'antimoine par l'hydrate de potasse? 2° quel est le corps que la potasse laisse indissous? 3° quels sont les deux précipités différents que les acides séparent de cette solution, et enfin pourquoi se dégage-t-il de l'hydrogène sulfuré?

En mettant en contact de l'oxide d'antimoine, obtenu de la décomposition du chlorure par l'eau, avec de la potasse, une portion seulement se dissout. La poudre cristalline lavée et analysée se trouve être une combinaison d'oxide et de potasse. Il est évident que s'il se forme de l'oxide d'antimoine lors de la dissolution du sulfure dans la potasse, une partie d'oxide doit se dissoudre et une autre se déposer. D'où il suit qu'une quantité d'hydrogène sulfuré correspondante à cette partie indissoute doit se dégager lors du traitement de la liqueur par les acides.

Pour vérifier si une semblable combinaison d'oxide et de potasse insoluble se formait pendant le traitement du sulfure d'antimoine par la potasse il prit cent parties de sulfure pur, les mit en contact, pendant un temps suffisamment prolongé, avec un morceau d'hydrate de potasse. Traitant ensuite cette masse par l'eau il obtint une liqueur d'une couleur jaune pâle orangée. Par la filtration il sépara une matière d'un jaune orangé qui pesait quarante-neuf parties du poids de l'antimoine employé. Cette poudre jaune, traitée par l'acide hydrochlorique étendu, ne changea pas de couleur, mais diminua de volume; la liqueur acide lui fournit par l'eau et le carbonate d'ammoniaque 18,2 parties d'oxide d'antimoine; le liquide évaporé lui donna une nouvelle partie d'oxide, ce qui fit en tout 19,2 parties, et de plus 6,85 de muriate de potasse. Il s'était donc formé cette combinaison d'oxide et de potasse dont j'ai parlé précédemment; la totalité de l'oxide cependant n'était pas combinée à la potasse, comme on le verra tout à l'heure.

La poudre jaune non attaquée par l'acide hydrochlorique étendu pesait 24 parties. Une portion traitée par l'acide hydrochlorique concentré fut dissoute avec dégagement d'un gaz entièrement absorbable par la potasse; l'autre partie, traitée par l'hydrosulfure d'ammoniaque, passa du jaune au brun rougeâtre, et une certaine quantité de la masse entra en dissolution sans dégagement d'hydrogène sulfuré. Il y avait donc encore de l'oxide d'antimoine qui, n'ayant pas été enlevé par l'acide, fut décomposé et dissous par l'hydrosulfure. Cette poudre était donc du crocus.

Quelle est la différence de ces deux précipités obtenus par l'action

des acides sur la liqueur, précipités qui se distinguent, le premier par son abondance, sa couleur brune foncée; le second par sa petite quantité et sa couleur rouge de feu ?

Le premier est soluble dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Le second s'y dissout également, mais, outre l'hydrogène sulfuré, il laisse déposer une petite quantité de soufre.

En faisant un mélange d'antimonite de potasse, d'hydrosulfure alcalin, et en précipitant ce mélange par un acide, on obtient un dégagement d'hydrogène sulfuré et cette même combinaison couleur de feu dont le degré de sulfuration correspond par conséquent au degré d'oxidation de l'acide antimonieux.

De ces faits il résulte donc que, par l'action de l'hydrate de potasse sur le sulfure d'antimoine, il se forme deux combinaisons insolubles d'oxide, l'une avec la potasse, l'autre avec le sulfure non décomposé (*crocus*).

Dans la liqueur on trouve une combinaison d'oxide d'antimoine et de potasse, de l'hydrosulfure alcalin, tenant en dissolution du sulfure d'antimoine. Par l'action des acides ce sulfure se précipite, et la quantité d'hydrogène sulfuré qui reste après la réduction de l'oxide d'antimoine dissous se dégage avec effervescence ; mais comment s'est formé le sulfure rouge qui correspond à l'acide antimonieux? comment expliquer cette formation d'acide antimonieux sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène par la combinaison d'un quatrième atome d'oxigène avec l'antimoine? Comme dans le crocus on ne trouve ni antimoine libre ni un sulfure inférieur au proto-sulfure, M. Berzélius pensa que cette oxidation était produite par l'oxigène de l'air.

Dans une cloche graduée contenant de l'air atmosphérique il fit réagir de la potasse en excès sur du sulfure d'antimoine. Après vingt-quatre heures de contact la liqueur avait absorbé deux fois son volume de gaz oxigène, et à sa surface il s'était formé des cristaux d'antimonite de potasse; il ne se précipita point de sulfure. Par cette expérience il démontra que sous l'influence d'un excès de potasse non seulement le potassium du sulfure s'oxidait, mais encore l'antimoine, et que le soufre se combinait aux autres substances qui se trouvent en dissolution.

Si on expose à l'air une solution saturée de sulfure d'antimoine, les phénomènes sont d'une autre nature. Le sulfure d'antimoine se dépose par l'oxidation du potassium ; le soufre du potassium se combine avec le sulfure alcalin restant, et concourt à précipiter une nouvelle quantité de sulfure d'antimoine par la formation d'un poly-sulfure de potassium qui ne possède pas la propriété de pouvoir tenir en dissolution le sulfure métallique : ce phénomène est surtout très sensible si la liqueur est chaude et la surface étendue. Ces deux expériences, quoique différentes, donnent cependant les mêmes ré-

sultats. Dans la première l'acide antimonieux, réduit par l'hydrogène sulfuré, doit fournir un sulfure correspondant; c'est en effet ce qui a lieu. Dans la seconde on a un sulfure alcalin sulfuré, qui fournit la quantité nécessaire de soufre pour former cette même combinaison.

M. Berzélius chercha, mais en vain, à obtenir une combinaison stable, à proportions constantes, de sulfure d'antimoine et de sulfure alcalin; car ce dernier dissolvant à l'aide de la chaleur une grande quantité de sulfure d'antimoine, le laisse précipiter par le refroidissement : cette précipitation se fait même par la simple dilution de la liqueur. Il en est de cette combinaison de sulfure alcalin avec le sulfure d'antimoine comme de la combinaison des oxides de ce même métal avec les acides; toutes deux sont décomposables par l'eau.

En fondant dans un creuset un mélange de sulfure et de carbonate alcalin on obtient une certaine quantité d'antimoine métallique. Cet antimoine, dit M. Berzélius est la conséquence de la formation de l'acide antimonieux. Le potassium manquant de soufre en prend à une portion de sulfure dont le métal se trouve mis en liberté, ou, si on l'aime mieux, la combinaison d'oxide d'antimoine et de potasse qui se forme dès le principe est transformée à une haute température en antimonite de potasse par la séparation d'un quart de l'antimoine à l'état métallique.

Voyons maintenant si à l'aide de ces résultats on peut expliquer la présence de tous les produits qui prennent naissance lors de la préparation du kermès.

Par l'action de la chaleur, le sulfure d'antimoine et le carbonate alcalin sont décomposés, l'antimoine réduit la potasse, le potassium s'empare du soufre pour former du sulfure de potassium, qui s'unit à du sulfure d'antimoine non décomposé; l'oxide d'antimoine formé se combine avec du sulfure d'antimoine si celui-ci est en excès et avec de la potasse. Cette dernière portion, à une température élevée, se convertit en acide antimonieux en laissant précipiter de l'antimoine métallique.

Par l'ébullition dans l'eau, on dissout de l'antimoine de potasse et du sulfure de potassium, tenant en dissolution le sulfure d'antimoine. Pour résidu on obtient une masse d'une couleur brune jaunâtre formée d'antimonite de potasse et de crocus. Par le refroidissement, le sulfure d antimoine se précipitant (avec une petite quantité de sulfure alcalin), au milieu d'une masse d'eau, s'hydrate et constitue le kermès. Mais pendant l'opération, l'air oxide, à la surface du liquide, du potassium dont le soufre fait passer une partie du sulfure alcalin a un degré plus élevé de sulfuration. Or, comme il n'y a que le proto-sulfure qui puisse retenir le sulfure d'antimoine en dissolution, une plus grande quantité de ce dernier sulfure doit se déposer; et c'est en effet ce qui a lieu.

Une certaine quantité d'acide versée dans la liqueur donne un précipité de deux sulfures, dont l'un, le plus sulfuré, est redissous par le liquide encore hépatique. Si on saisit exactement le moment où tout le sulfure $S B^2 S^5$ est déposé on pourra l'enlever par le filtre ; mais on conçoit combien cette partie de l'opération est difficile a exécuter. Par une nouvelle dose d'acide on obtient alors le sulfure d'un beau rouge, qui a pour formule $S B^2 S^4$, et dont la formation dépend, 1° de la réduction de l'acide antimonieux par l'hydrogène sulfuré ; 2° de la combinaison de $S B^2 S^3$ avec le soufre séparé du potassium par l'action de l'oxigène de l'air sur ce métal.

Le dégagement d'hydrogène sulfuré vient de ce qu'au commencement de l'opération de l'oxide d'antimoine a été enlevé à l'état d'antimonite insoluble et de crocus.

Les phénomènes de la préparation de kermès par la voie humide sont un peu différents. Une partie du carbonate est décomposé en alcali caustique et en acide carbonique, qui se porte sur l'autre portion du sel non décomposé, pour le transformer en sesqui-carbonate, dont l'action sur le sulfure peut être regardée comme nulle, l'alcali caustique agit donc seul. Mais comme la température est moins élevée que dans le procédé par la fonte, on n'obtient pas d'abord d'acide antimonieux, il ne se trouve produit que dans le courant de l'opération par l'oxigénation à l'air, du composé d'oxide d'antimoine et de potasse, qui se trouve en dissolution dans la liqueur.

Pour M. Berzélius le kermès est donc un sulfure d'antimoine hydraté, qui ne renferme d'oxide qu'autant que celui-ci est combiné avec la potasse. La seule différence qu'il y ait entre ce composé et les précipités que l'on obtient au moyen de l'hydrogène sulfuré, dans les dissolutions d'antimoine, consiste en ce que le kermès renferme toujours une petite quantité d'une sulfobase alcaline, dont il est impossible de le débarrasser par des lavages.

C'est donc à tort que Baumé, Deyeux et Fourcroy annoncèrent que l'alcali, dont la présence avait été si bien démontrée par Geoffroy, ne se trouvait dans le kermès que d'une manière accidentelle, et qu'il était possible de l'enlever par des lavages réitérés.

Des expériences de M. Soubeiran vinrent encore appuyer l'opinion de M. Berzélius : car, pour M. Soubeiran le kermès est un sulfure d'antimoine hydraté renfermant toujours un peu de sulfure alcalin. Quant à l'oxide, celui-ci se trouve combiné, non à du sulfure, mais bien à de l'alcali.

M. Henry fils (1), n'admet point la manière de voir de M. Berzélius. Pour lui, le kermès est toujours un oxisulfure d'antimoine hydraté, dont il explique la formation par voie humide de la manière suivante :

(1) *Journal de Pharmacie*, XIV.

L'eau en se décomposant donne de l'hydrogène au soufre, du sulfure d'antimoine et de l'oxigène au métal privé de son soufre ; de là formation d'hydrogène sulfuré et d'oxide d'antimoine ; l'acide hydrosulfurique chassant l'acide carbonique d'une partie du carbonate, forme un hydrosulfure alcalin, et un sesqui-carbonate. L'oxide d'antimoine formé se combine avec une portion de sulfure d'antimoine et d'eau pour former le kermès, qui, soluble à chaud dans l'hydrosulfure acalin et dans le cabonate, s'en précipite en partie par le refroidissement. Quand dans la liqueur on verse un acide, comme l'hydrosulfate est très prédominant par rapport à la quantité de kermès qui reste en dissolution, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, l'excès d'oxide de ce composé se trouve réduit, et forme du protosulfure, qui s'unit à celui faisant partie constituante du kermès.

Mais lorsqu'on agit en grand, et que les liqueurs sont exposées à l'air, l'hydrosulfure alcalin passe en partie à l'état sulfuré, et l'excès de soufre, précipité alors par les acides, se combine au protosulfure pour former un mélange de proto et de deutosulfure, qui porte le nom de soufre doré.

M. Henry, comme M. Robiquet, annonça que l'eau dégagée du kermès par l'action de la chaleur était ammoniacale ; il remarqua en outre que cette eau avait une odeur fétide de chou pourri, odeur qu'il attribue à la présence de quelques traces d'arsenic dans le sulfure d'antimoine. Pour expliquer la formation de l'ammoniaque, M. Henry dit : Le kermès absorbant l'oxigène de l'air l'azote se trouve à l'état de liberté ; c'est ce gaz azote qui, se combinant avec de l'hydrogène sous l'influence de la chaleur, donne naissance au gaz ammoniac.

M. Gay-Lussac (1) pense que des lavages réitérés changent la nature du kermès, que par conséquent ces lavages doivent être faits avec la plus petite quantité d'eau possible, et arrêtés au moment où le résidu ne contient plus qu'un millième de matières étrangères.

Le kermès ainsi purifié, soumis à l'influence des acides hydrochlorique, tartrique et de la crème, ce tartre abandonne de l'oxide d'antimoine sans dégagementhydrogène sulfuré. Une température de 25 et même de 100° ne suffit pas pour chasser toute l'eau qu'il contient ; à la chaleur de la lampe à esprit de vin il devient noir en laissant dégager de l'eau légèrement ammoniacale ; à une température plus élevée il entre en fusion, et donne de l'acide sulfureux ; traité à la chaleur rouge par un courant d'hydrogène, il fournit de l'eau, de l'hydrogène sulfuré, de l'antimoine métallique, et le résidu manifeste une réaction alcaline.

De ces expériences, M. Gay-Lussac conclut que le kermès est un

(1) *Annales de Chimie.*

oxisulfure hydraté, formé de un atome d'oxide et de deux atomes de sulfure. Cependant lui-même avoue que la quantité d'eau obtenue par l'hydrogène est variable ; que le résidu a une réaction alcaline.

M. Liebig, avec la plupart des chimistes français, veut que le kermès soit une combinaison d'oxide et de sulfure, mais de plus il pense que ce corps ne peut prendre naissance, et ne peut se déposer des dissolutions, qu'autant que celles-ci contiennent de l'oxide d'antimoine, ou bien que cet oxide peut se former aux dépens des oxides alcalins ; que par voie humide, on ne peut obtenir qu'un seul sulfure d'antimoine, lequel est le précipité que forme l'hydrogène sulfuré dans les sels d'antimoine ; que, préparé par une autre voie, il contient toujours de l'oxide, ou un sulfure métallique qui le remplace.

Les chimistes, comme on le voit par cet exposé rapide, étaient loin d'être d'accord et sur la composition du kermès, et sur la manière dont ce composé prend naissance. Si l'opinion de M. Berzélius avait, outre son propre mérite pour l'explication des faits, l'appui d'un nom célèbre, l'opinion contraire comptait aussi parmi ses défenseurs des hommes d'un talent incontestable. Si cependant on discute la valeur des expériences sur lesquelles ces différents chimistes ont appuyé leur opinion, il est difficile de ne pas admettre que la théorie de M. Berzélius soit celle qui réunisse le plus de probabilités. Quoi qu'il en soit, M. Henry Rose, voulant éclaircir la question, entreprit une série d'expériences sur des kermès obtenus et par voie sèche et par voie humide.

Tout le monde sait qu'en traitant du sulfure d'antimoine par les carbonates alcalins, on obtient du sesqui-carbonate, du sulfure alcalin, qui dissout du sulfure d'antimoine, de l'oxide S B^2 O^3, et que par le refroidissement le sulfure de ce métal se précipite. (1)

Un fait généralement admis c'est que l'oxide d'antimoine fait plutôt fonction d'acide que de base. Or, comme M. Varentrapp l'a démontré, si cet oxide récemment précipité est traité par un excès de potasse ou de carbonate alcalin, il se dissoudra. Si au contraire on emploie une moindre quantité de ces sels, on n'aura plus de dissolution, mais une combinaison qui, soumise a de nombreux lavages, retiendra toujours un pour cent environ d'alcali.

Cette manière d'être de l'oxide avec les alcalis nous fait voir d'une manière évidente dans quelles circonstances, en faisant bouillir du sulfure d'antimoine avec des carbonates, on obtient du kermès exempt d'oxide ou du kermès contenant de l'oxide.

Si on emploie peu de sulfure et beaucoup de carbonate, on obtiendra peu de kermès ; mais il ne contiendra pas d'oxide, car celui-

(1) *Annales de Chimie*, LXXV.

ci restera en dissolution dans l'excès de carbonate. Si au contraire la proportion de sulfure est plus forte, et celle de carbonate moindre, celui-ci ne pouvant plus retenir en dissolution tout l'oxide formé le laissera précipiter avec le kermès par le refroidissement de la liqueur.

Le kermès obtenu par les carbonates alcalins peut donc contenir ou ne pas contenir d'oxide ; le kermès contenant de l'oxide n'est point un oxi-sulfure, comme on l'avait annoncé ; mais tout simplement un mélange. Non pas qu'une combinaison d'oxide et de sulfure ne puisse exister ; car, au contraire, l'oxide et le sulfure d'antimoine semblent avoir plus d'affinité l'un pour l'autre que n'ont habituellement les sulfures pour leurs oxides correspondants ; mais parceque cette union n'étant possible qu'à une température assez élevée pour les faire entrer en fusion, il est évident qu'un semblable composé ne peut se former par la voie humide.

Si on examine au microscope un kermès obtenu avec un excès de carbonate, on le voit formé de masses grenues brunes, sans mélange d'aucun autre corps ; si on fait subir le même examen à un kermès obtenu avec une moindre quantité de carbonate, on voit au milieu des masses brunes des cristaux qui ont la forme de prismes à six pans, ou d'aiguilles fines. Ces cristaux sont de l'oxide d'antimoine.

Un kermès exempt d'oxide, fondu dans une atmosphère d'acide carbonique, donne une poudre noire, tandis qu'un kermès contenant de l'oxide donne, dans de semblables circonstances, une poudre rouge-brune.

On s'est servi le plus souvent d'une dissolution bouillante de bitartrate de potasse pour déceler la présence de l'oxide d'antimoine dans le kermès. Cette manière d'opérer, cependant, n'est pas à l'abri de tout reproche. En effet, le sulfure d'antimoine ou toute autre combinaison de soufre et d'antimoine cède une petite quantité d'oxide à une dissolution bouillante de crême de tartre. Une combinaison humide d'oxide et de sulfure en donne une si grande quantité que la liqueur précipite abondamment par l'hydrogène sulfuré, tandis que la même combinaison employée à l'état sec n'en donne que des traces comme le sulfure pur.

M. Liebig, traitant du kermès par l'hydrogène, obtint 71, 3 ; 72 ; 73, 8 ; 72, 6, de métal, et de là conclut que sa composition devait être deux atomes de sulfure et un atome d'oxide. Or, une semblable combinaison fournit par la réduction, non pas 72, mais bien 76, 25 de métal.

M. Liebig annonçait aussi que préparant du kermès avec un excès de carbonate il n'avait jamais pu obtenir ce corps exempt d'oxide. Cela peut être ; mais M. Liebig aurait dû ajouter que dans ses expé-

riences il s'était servi d'un sulfure préparé par la précipitation d'un sel d'antimoine au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Or ce sulfure étant plus facilement attaqué que le sulfure fondu employé habituellement, on se rend parfaitement compte du résultat.

M. Rose n'admet point avec M. Gay-Lussac que des lavages réitérés puissent décomposer le kermès à la manière des sels basiques; car, dit-il, si on fractionne les eaux de lavage on verra les premières portions déposer du kermès et les dernières rester parfaitement claires.

M. Henry Rose, faisant l'analyse d'un kermès obtenu à l'aide d'un excès de carbonate a vu que 1,016 de ce kermès, oxidé par l'eau régale, ont laissé pour résidu 0,196 de soufre; le liquide filtré, traité par l'acide tartrique et le chlorure de barium lui donna 0,672 de sulfate de baryte. L'excès de sel de baryte étant enlevé au moyen de l'acide sulfurique, il fit passer dans la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré, qui sépara l'antimoine à l'état de sulfure, lequel sulfure réduit par l'hydrogène laissa 0,6893 d'antimoine métallique. La liqueur, séparée du sulfure d'antimoine et évaporée, lui fournit encore 0,051 de sulfate de potasse et 0,014 d'oxide d'antimoine, qui avait échappé à la réaction de l'hydrogène sulfuré; laquelle quantité d'oxide renferme 0,0118 d'antimoine métallique. Le résultat en centièmes est donc

Soufre,	28,41
Antimoine,	69,00
Potasse,	2,71.

Or, comme 69 d'antimoine exigent 25,82 de soufre pour former le sulfure d'antimoine $SB^2 S^3$, l'excès de soufre *devrait* être combiné au potassium. Mais 2,25 de potassium, quantité représentée par 2,71 de potasse, n'ont besoin que de 0,92 de soufre pour former le monosulfure de potassium, et comme l'analyse en donne 2,6, on aurait donc une combinaison qui pourrait être représentée par $K S^3$. Cependant il n'en est pas ainsi; nous verrons bientôt que le sulfo-sel uni au kermès n'est point formé par le sulfure $SB^2 S^3$ combiné à ce tri-sulfure de potassium, mais bien par le per-sulfure d'antimoine $SB^2 S^5$ et le mono-sulfure alcalin.

En fondant deux parties de sulfure d'antimoine et une de carbonate de soude anhydre, M. Rose a obtenu un kermès qui, traité par une dissolution bouillante de crême de tartre, lui a fourni une quantité notable d'oxide. Si avant l'entier refroidissement de la liqueur on se hâte d'enlever la première portion du kermès déposé, on y trouve peu d'oxide, tandis que la seconde portion qui se précipite en dernier lieu en contient une assez forte proportion.

Par la fusion du carbonate et du sulfure on obtient de l'oxide d'antimoine, un sulfure alcalin qui s'unit à du sulfure d'antimoine non décomposé. Par l'action de l'eau les sulfures et l'oxide se dis-

solvent; mais lors du refroidissement de la liqueur les quantités de sulfure d'alcalin et d'alcali n'étant plus suffisantes pour retenir en dissolution le sulfure et l'oxide d'antimoine, ceux-ci se précipitent.

Dans le procédé par la voie sèche on a toujours une certaine quantité d'antimoine métallique. M. Rose n'admet point avec M. Berzélius que ce métal soit la conséquence de la transformation de l'oxide d'antimoine en acide antimonieux; il n'a jamais trouvé celui-ci ni dans la liqueur ni dans le kermès; car, dit-il, la crême de tartre avec le kermès donne des cristaux d'émétique, tandis qu'avec l'acide antimonieux elle fournit une masse d'apparence gommeuse, montrant çà et là des crevasses dans lesquelles on ne trouve pas la moindre trace de cristaux; il faut donc chercher une autre explication.

Si on traite par l'eau bouillante la masse fondue de sulfure d'antimoine et de carbonate alcalin, si on laisse déposer le kermès formé à l'abri du contact de l'air et qu'on filtre, par l'évaporation de la liqueur on obtiendra le sel de *Schlippe*, c'est à dire une combinaison de sulfure alcalin et de sulfure d'antimoine au maximum $SB^2\ S^5$ cristallisée en tétraèdres.

Or la séparation du métal qui a lieu lors de la fusion du sulfure et du carbonate vient précisément de la transformation d'une partie du sulfure $SB^2\ S^3$ en métal, et en sulfure $SB^2\ S^5$; transformation qui est sollicitée par la grande affinité qu'a le sulfure alcalin à s'unir au sulfure d'antimoine au maximum, pour former un sulfo-sel.

Par la voie humide ce sel de Schlippe prend également naissance, non plus par la séparation d'antimoine métallique, mais probablement par l'oxidation du métal du sulfure d'antimoine.

La liqueur évaporée de laquelle s'est précipité le sel de Schlippe renferme encore une combinaison de sulfure alcalin avec le sulfure $SB^2\ S^3$. Cette combinaison, comme on le sait, précipite en brun par les bi-carbonates, tandis que le sel de Schlippe n'est pas précipité par ce réactif.

Enfin cette même liqueur abandonnée à elle-même laisse déposer au bout d'un certain temps de nouveaux cristaux, qui sont du carbonate de soude.

M. Rose fait cette remarque, que le kermès obtenu par voie sèche est plus abondant, mais moins beau que celui obtenu par voie humide.

En faisant bouillir du sulfure d'antimoine avec un excès de potasse caustique la liqueur par le refroidissement ne donne point de kermès; si on emploie une quantité moindre d'alcali on obtiendra un précipité abondant, mais ressemblant plutôt par ses caractères physiques au péroxide de fer hydraté qu'au kermès. Par la dessiccation ce précipité perd de son volume, et se présente sous la forme d'une masse

dure, vitreuse, cassante. Examiné au microscope tant à l'état humide qu'à l'état sec, on n'y découvre point d'oxide. Traité par le bi-tartrate de potasse, il laisse dégager un peu d'hydrogène sulfuré ; le liquide filtré fournit une coloration rouge par l'acide hydrosulfurique, mais point de précipité.

Chauffé fortement dans un courant de gaz hydrogène, il donne un globule métallique entouré d'une masse fondue sur laquelle l'hydrogène n'a plus d'action, et ne fournit pas de soufre; analysé à la manière ordinaire M. Rose l'a trouvé formé de. . soufre, 30 26

soufre,	30 26
potasse,	5 66
antimoine,	61 91
	97 83

La perte consiste en eau de cristallisation du sulfo-sel.

Ce sulfo-sel du kermès traité par l'hydrogène à une température élevée perd son eau de cristallisation, mais ne subit point d'altération; son sulfure d'antimoine $SB^2\ S^5$ ne passe pas à l'état de $SB^2\ S^3$.

Cette manière d'être de ce sulfo-sel nous explique pourquoi lors de la réduction du kermès par l'hydrogène on obtient un bouton métallique entouré d'une masse fondue sur laquelle l'hydrogène n'a pas d'action, et pourquoi on n'obtient pas de soufre.

Le kermès obtenu par les alcalis caustiques soumis à des lavages nombreux se rapproche alors beaucoup par sa composition de celui obtenu à l'aide des carbonates. M. *Bromeis* analysant un kermès ainsi lavé en a retiré

Soufre. . . . . . , .	29,44
Potasse	3,43
Antimoine	67,08
	100,00

Cette analyse nous fait voir en outre que probablement le sulfo-sel n'est point partie constituante du kermès; mais cependant il est un fait hors de doute, c'est qu'il est impossible de l'en séparer en totalité par des lavages, quelque multipliés qu'ils soient.

Le kermès obtenu par les alcalis renferme une plus grande quantité de sulfo-sel que celui obtenu par les carbonates. Cependant ni dans l'un ni dans l'autre ce sulfo-sel ne paraît être dans un rapport constant, simple, avec le sulfure SB^2, S^3. Quoi qu'il en soit, si on voulait représenter leur composition par des formules, on aurait pour le premier $(KS + SB^2 S^5) + 2\ SB^2 S^3$; et $(KS,\ SB^2 S^5) + 9 SB^2 S^3$ pour le second.

Il est, je crois, impossible de ne pas admettre avec M. Rose que le kermès, suivant la quantité d'alcali ou de carbonate employée à sa préparation, contient ou ne contient pas d'oxide; que cet oxide

n'est point combiné avec le sulfure, mais à l'état de mélange, et que toujours il retient une petite quantité d'alcali; que le sulfure d'antimoine renferme une proportion variable de sulfo-sel, dont une partie seulement est enlevée par les lavages; et on peut dire, je crois, avec M. Berzélius, que c'est cette petite quantité de sulfo-sel qui change la couleur du sulfure d'antimoine.

M. Liebig, dans une note publiée depuis le travail de M. Rose, dit qu'il faut pour la préparation du kermès rester fidèle aux procédés donnés par les pharmacopées; car un kermès sans oxide ne doit pas être considéré comme le corps auquel on donne habituellement ce nom. Cette observation ne s'applique en rien au travail de M. Rose, puisque ce dernier ne donne point de procédé pour la préparation de ce médicament; il se contente de faire connaître sa nature, suivant la manière dont on a opéré et suivant les matières employées dans sa fabrication. M. Liebig ajoute de plus que l'eau qu'il a obtenue lors de la réduction du kermès par l'hydrogène n'est point celle du sulfo-sel, comme l'admet M. Rose; que cette eau est formée par la réduction de l'oxide d'antimoine, « car, dit-il, j'ai chauffé mon « kermès au bain-marie pendant dix-huit heures avant de le sou« mettre à l'action de l'hydrogène. » M. Liebig aurait dû se rappeler qu'à cette température le kermès renferme encore de l'eau, comme MM. Gay-Lussac et Rose l'ont prouvé. Par conséquent l'observation de M. Liebig n'est d'aucune valeur, et ne contredit en rien les résultats obtenus par M. Rose.

M. Vogel, en 1822, a conseillé de purifier le kermès en le faisant bouillir un assez grand nombre de fois dans de l'eau distillée privée d'air, de manière que laissé deux jours en contact avec de l'eau froide il ne lui communique plus la propriété de prendre une couleur jaune orangé par l'acide sulfhydrique.

MM. Bouillon-Lagrange et Chevallier signalent comme falsification du kermès son mélange avec de la brique pilée, de l'oxide de fer rouge, du santal. Les acides, le cyano-ferrure de potassium et l'action de la chaleur sont les moyens qu'ils emploient pour découvrir la présence de ces substances étrangères au kermès.

M. Serullas, en grillant un grand nombre de kermès, mêlant et porphyrisant le résidu du grillage avec son poids de crême de tartre, a constamment obtenu un alliage arsenical de potassium et d'antimoine. D'après les expériences de ce chimiste toutes les préparations d'antimoine, l'émétique et le chlorure excepté, renferment de l'arsenic.

